


## Process for the production of urea

**Patent number:** DE1468207  
**Publication date:** 1968-11-28  
**Inventor:** ZARDI UMBERTO  
**Applicant:** MONTEDISON SPA  
**Classification:**  
- international: C05C9/00; C07C273/04; C05C9/00; C07C273/00;  
- european: C05C9/00; C07C273/04  
**Application number:** DE19621468207 19620324  
**Priority number(s):** IT19610005609 19610329

**Also published as:**

 NL276149 (A)  
 GB987500 (A)  
 CH433244 (A)  
 BE615692 (A)  
 SE333727 (B)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE1468207  
Abstract of corresponding document: **GB987500**

Urea is made by a process, in which gases containing excess ammonia, with respect to carbon dioxide, and carbon dioxide are reacted together with recycled gases, as hereinafter explained under ammonium carbamate forming conditions, the resulting product is subjected to urea synthesis conditions, the crude urea containing product is expanded and separated into ammonia-rich gas which is recycled to the urea synthesis zone and/or recovered as a comparatively pure gas, and a carbamate-containing urea solution which is further expanded and separated into a gaseous product which is recycled to the carbamate formation zone, and a carbamate-containing urea solution which is again expanded, decomposed, and separated into a gaseous product which is recycled to the carbamate formation zone and a urea rich aqueous solution. Especially useful starting mixtures of ammonia and carbon dioxide are those obtained from the production of melamine from urea. Two examples are described with reference to a flow sheet, in which the detailed compositions of the various streams in the system are included.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

50

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

51

Deutsche Kl.: 12 o - 17/03

52

53

54

55

56

# Offenlegungsschrift 1 468 207

Aktenzeichen: P 14 68 207.6 (M 52 256)

Anmeldetag: 24. März 1962

Offenlegungstag: 28. November 1968

Ausstellungspriorität: —

57

Unionspriorität

58

Datum: 29. März 1961

59

Land: Italien

60

Aktenzeichen: 5609

61

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Harnstoff

62

Zusatz zu: —

63

Ausscheidung aus: —

64

Anmelder: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand (Italien)

Vertreter: Reitschütter, Prof. Dr. Dr. Josef; Bunte, Dr. Wolfram; 8000 München

65

Als Erfinder benannt: Zardi, Umberto, Mailand (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 2. 1968

DT 1 468 207

Dr. Expl.

München, den 13. März 1962  
W/6106

Verfahren zur Herstellung von Ammonstoff

Es ist bekannt, dass bei einigen technischen Verfahren, z.B. bei der Metallherstellung aus Ammonstoff, kohlendioxidhaltige Ammoniakdämpfe, die ausserdem Wasser enthalten können, anfallen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung solcher Dämpfe zur Herstellung von Ammonstoff.

Obwohl die Verwertung solcher Dämpfe für die Ammonstoffherzeugung interessant ist, wenn sie in beträchtlicher Menge und in einem Gewichtsverhältnis, das nahe dem stöchiometrischen Wert liegt, anfallen, entstehen doch ernstliche Schwierigkeiten, wenn nach bekannten oder noch liegenden Verfahren gearbeitet wird.

Die Wege, welche nach dem Stand der Technik geboten werden, um die genannte Verwertung zu verwirklichen, können folgendermassen umrissen werden:

- A) Eine selektive Trennung der Gase, welche getrennt der Ammonstoffsynthese zugeführt werden, durch vorhergehende Verflüssigung des Ammoniaks und nachfolgendes Abpumpen und Komprimieren des  $\text{CO}_2$ . Diese Methode erfordert eine kostspielige Trennanlage und bedingt einen beträchtlichen Energieverbrauch.

B) Direkte Einführung der vorher komprimierten Dämpfe in die Reaktionssäule; dieses Verfahren, welches schon zur Verwertung von Restgasen bei einigen Verfahren der Harnstofferzeugung zur Anwendung gelangte, erwies sich als überaus technisch schwierig wegen der Bildung von Ammoniumcarbamat in den Kompressionsapparaturen, die eine besonders komplizierte und kostspielige Anlage erfordern und ausserdem am Nachteil einer schwierigen Bedienung leiden.

C) Verflüssigung der Dämpfe und direkte Überführung der so erhaltenen Lösung in den Reaktor; diese Methode weist den grundlegenden Nachteil auf, dass dabei in den Dämpfen eine Wassermenge erforderlich ist, die genügt, dass Carbamatlösungen mit ziemlich niedriger Kristallisationstemperatur gebildet werden, um die Abscheidung daraus praktisch durchführbar zu machen, ohne dabei mit Kristallisationserscheinungen kämpfen zu müssen; während andererseits der Wassergehalt der Dämpfe die Konversion im Harnstoff-Synthesereaktor beeinträchtigt.

Die vorliegende Erfindung begegnet den genannten Schwierigkeiten der vorstehend unter Punkt A), B) und C) angeführten Verfahren, indem sie ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniakdämpfen vorschlägt, die Kohlendioxyd und gelegentlich Wasser enthalten, z.B. aus Dämpfen, welche aus der Erzeugung von Melamin aus Harnstoff stammen, welches darin besteht, dass diese Ammoniakdämpfe in eine Misch- und Absorptionsvorrichtung eingeführt werden, worin sie zusammen mit Wasser enthaltenden Ammoniakrestdämpfen absorbiert werden. Sie stammen aus der Destillation der Abläufe der Harnstoffsynthese und werden mit im Hinblick auf

das  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Verhältnis kontrollierter Fördermenge in den Kreislauf zurückgeführt; die so in dieser Misch- und Absorptionsvorrichtung erhaltene Lösung wird dann in die genannte Säule gepumpt.

Dieses Verfahren bildet eine entschiedene Verbesserung der bekannten Methoden. Die bekannten Verfahren gehen von flüssigem Ammoniak und Kohlendioxydgas als Rohstoffe aus, mit verschiedenen  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Verhältnissen und Wassermengen am Eintritt in den Reaktor.

Durch das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung wird es möglich, zur Harnstofferzeugung kohlendioxydhältige Ammoniakdämpfe zu verwerten. Im besonderen ist es auch möglich, dass kein Wasser vorhanden ist, was einen grossen Vorteil im Hinblick auf die Harnstoffausbeuten darstellt.

Falls das  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Verhältnis höher ist, als der stöchiometrische Wert, welcher für die Harnstoffsynthese erforderlich ist, besteht überhaupt keine Notwendigkeit, den Reaktor mit frischen Reaktions-  
teilnehmern zu beschicken, (d.h.  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$ ). Überschüssiger  $\text{NH}_3$  wird als reines Gas wiedergewonnen.

Wenn das  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Verhältnis niedriger als der stöchiometrische Wert ist, kann Zugabe von frischem Ammoniak - entweder in den Reaktor oder in den Mischer - erforderlich werden, bis das gewünschte Verhältnis erreicht ist.

Wie vorstehend ausgeführt, werden in dem erfindungsgemässen Verfahren die kohlendioxydhältigen Ammoniakdämpfe in einen Mischabsorptionsapparat geleitet, worin die Absorption gemeinsam mit den aus der Harnstoffsynthese zurückgeführten Ammoniakrestdämpfen

durchgeführt wird.

Die Rücklaufgeschwindigkeit der wasserkaltigen wieder zugeführten Ammoniakrestdämpfe kann zweckmässig variiert werden, um eine Lösung zu erhalten, welche für die Harnstoffsynthese geeignet ist, d.h. mit  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen, die die höchste Umsetzung ergeben, wobei den Schwierigkeiten durch Auskristallisieren des Ammoniumcarbamats (Verstopfungsgefahr) aus dem Wege gegangen wird.

Die im Misch-absorptionsapparat erhaltene Lösung wird dann ohne Wasserzusatz, der für die Umsetzung nachteilig wäre, in den Reaktor gepumpt. Wenn der Ammoniakgehalt der Ausgangsgase höher ist, als der stöchiometrisch für die Harnstoffsynthese benötigte, wird die den Reaktor verlassende Harnstofflösung auf einen geeigneten Druck entspannt, um den überschüssigen Ammoniak zu entfernen. Die Harnstofflösung wird nachfolgend mit Dampf in einem Austauscher (erster Erhitzer oder Verdampfer) erhitzt, wobei unter mittlerem Druck gearbeitet wird und die aus der Zersetzung des darin enthaltenen (in einem ersten Abscheider abgetrennten) Ammoniumcarbamats herstammenden Ammoniakdämpfe werden dem Misch-absorptionsapparat wieder zugeführt.

Die so erhaltene Harnstofflösung, welche noch Anteile von nicht reagiert habendem Carbamat enthält, wird in einen zweiten Abscheider (zweiter Erhitzer oder Verdampfer) geleitet, der unter nahezu atmosphärischem Druck arbeitet, um die vollständige Zersetzung des Carbamats zu erreichen. Ammoniakdämpfe, welche dabei frei werden, können entweder kondensiert und zusammen mit der vom Mischabsorptionsapparat kommenden Lösung wieder dem Reaktor oder

aber einer anderen Verwertung zugeführt werden.

Jenn andererseits der Ammoniakgehalt der Ausgangsgase niedriger als der stöchiometrische Wert ist, muss, wie schon angeführt, ein Ammoniakzusatz entweder im Mischabsorptionsapparat oder direkt im Reaktor vorgesehen werden, bis wenigstens das für die Harnstoffsynthese erforderliche stöchiometrische Verhältnis erreicht ist.

Die Erfindung wird nachstehend durch ziffernmässige Daten besser erläutert - sei es durch Angabe von Grenzwerten von Temperatur und Druck, sei es durch Anführung von Beispielen der Zusammensetzung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen, worin Fig. 1 einen Übersichtsplan und Fig. 2 ein Wirkungsschema des Verfahrens und Kreislaufes gemäss der vorliegenden Erfindung darstellt.

In Fig. 1 bezeichnet I den Mischabsorptionsapparat (mit 1 in Fig. 2 bezeichnet), II bedeutet den Reaktor (Autoklav) der Harnstoffsynthese (bezeichnet mit 2 in Fig. 2); III bezeichnet den Mitteldruckdestillierabscheider ("erster Destillierabscheider", dargestellt in Fig. 2 durch den austauscher oder Erhitzer oder Destillator 3d und den Abscheider 3s); IV bezeichnet den Niederdruckdestillierabscheider ("zweiter Destillierabscheider", dargestellt in Fig. 2 durch den austauscher oder Erhitzer oder Destillator 4d und den Abscheider 4s); und V bezeichnet eine Niederdruckabsorptionsvorrichtung (bezeichnet mit 5 in Fig. 2).

In den genannten Stufen herrschen die folgenden Drucke und Temperaturen:

Stufe	Druck ata	Temperatur °C
I	10 - 50	35 - 120
II	170 - 250	160 - 250
III	10 - 50	100 - 150
IV	1 - 10	20 - 130
V	1 - 10	20 - 80

Zwei Beispiele werden angeführt. In Beispiel 1 werden  $\text{CO}_2$ -haltige wasserfreie Ammoniakdämpfe verwendet. Die Kristallisationstemperatur der zugeführten Mischung ist  $115^\circ\text{C}$ . Durch Vermischen dieser Dämpfe mit rückgeführten Dämpfen der Harnstoffsynthese wird eine Mischung erhalten, deren Kristallisationstemperatur auf  $75^\circ\text{C}$  erniedrigt ist. In Beispiel 2 werden  $\text{CO}_2$  und Wasser enthaltende Ammoniakdämpfe verwendet. In diesem Fall wird die Kristallisationstemperatur auf  $72^\circ\text{C}$  erniedrigt.

#### Beispiel 1

Dämpfe ( $v_a$ ) mit 25 ata und folgender Zusammensetzung:

$\text{NH}_3$  1196 kg/h (62 %)

$\text{CO}_2$  734 kg/h (38 %)

werden direkt in den Mischabsorptionsapparat (I, Fig. 1; 1 Fig.2) eingeleitet, wo sie sich mit den rückgeführten Dämpfen mischen, die aus den beiden Stufen (bei mittlerem und niedrigem Druck) der Zersetzung und Abscheidung des Carbamats aus der erzeugten Harnstofflösung stammen.



Die Carbamatlösung, welche durch Absorption der genannten Dämpfe und der rückgeführten Dämpfe aus der Harnstoffsynthese durch Abkühlung im Wärmeaustauscher 1' erhalten wurde und welche die folgende Zusammensetzung hat ( $m_c$ ):

$\text{NH}_3$  1780 kg/h (47,4 %)

$\text{CO}_2$  1220 kg/h (32,6 %)

$\text{H}_2\text{O}$  750 kg/h (20 %)

kann so bei 85°C gehalten werden, ohne dass die Gefahr einer Kristallisation besteht; ihr Dampfdruck ist bei 85°C 18 ata.

Die Carbamatlösung wird dann zum Synthesereaktor (II, Fig. 1; 2, Fig. 2) gepumpt (Pumpe  $p_1$ ). Die Harnstofflösung  $u_1$ , welche den Synthesereaktor mit folgender Zusammensetzung:

Harnstoff 1000 kg/h (21,4 %)

$\text{NH}_3$  2144 kg/h (45,8 %)

$\text{CO}_2$  486 kg/h (10,4 %)

$\text{H}_2\text{O}$  1050 kg/h (22,4 %)

verlässt, wird auf einen passenden Druck (10 - 50 ata) expandiert (in  $e_1$ ), um die Trennung des überschüssigen Ammoniaks (in  $s_a$ ) zu bewirken, welcher teilweise in den Synthesereaktor rückgeführt wird ( $a_r$ , verflüssigt in f und gepumpt mittels Pumpe  $p_2$ ).

Die Harnstofflösung  $u_2$ , welche das unzersetzte Carbamat enthält, wird dann, nach Expansion in  $e_2$ , einem Wärmeaustauscher 3d und einem darauffolgenden Abscheider 3s, der unter mittlerem Druck arbeitet (10 - 50 ata, Stufe III, Fig. 1) zugeführt, wo sie zerlegt und die Hauptmenge Carbamat abgeschieden wird. Dieses Carbamat im Dampfzustand  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ( $x_{mp}$ ), Zusammensetzung:

$\text{NH}_3$	330 kg/h (33,2 %)
$\text{CO}_2$	290 kg/h (29,1 %)
$\text{H}_2\text{O}$	375 kg/h (37,7 %)

wird in den Mischabsorptionsapparat rückgeführt. Die in der Harnstofflösung  $u_3$  (mit der Zusammensetzung:

Harnstoff	1000 kg/h (47,1 %)
$\text{NH}_3$	254 kg/h (11,9 %)
$\text{CO}_2$	196 kg/h (9,2 %)
$\text{H}_2\text{O}$	675 kg/h (31,8 %)

und welche in  $e_3$  expandieren kann) enthaltene Restemenge Carbamat wird zersetzt und in einer weiteren Stufe abgeschieden (IV, Fig. 1; 4d - 4s, Fig. 2), wobei unter niedrigem Druck (1 - 10 ata) gearbeitet wird. Die erhaltenen Dämpfe  $v_0$  ( $\text{NH}_3$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , Zusammensetzung:

$\text{NH}_3$	254 kg/h (30,8 %)
$\text{CO}_2$	196 kg/h (23,8 %)
$\text{H}_2\text{O}$	375 kg/h (45,4 %)

werden im Niederdruckabsorptionsapparat (V, Fig. 1; 5 Fig. 2) absorbiert und als Lösung  $r_{bp}$  dem Mischabsorptionsapparat zugeführt (Pumpe  $p_3$ ).

In diesem ziffermässigen Beispiel beträgt die Ammoniakrückführung  $a_r$  aus dem ersten Destillierabscheider zum Synthesereaktor 930 kg/h  $\text{NH}_3$ , während 630 kg/h flüssiger  $\text{NH}_3$  als Überschuss in  $a_e$  wiedergewonnen werden.

Die fertige Harnstofflösung  $u_4$  (Zusammensetzung:

Harnstoff	1000 kg/h (77 %)
$\text{H}_2\text{O}$	300 kg/h (23 %)

wird durch die Pumpe  $p_4$  einer weiteren Verarbeitung zugeführt.

Beispiel 2

Die Ausgangsdämpfe, welche in diesem Fall die folgende Zusammensetzung haben ( $v_a$ ):

$NH_3$	1231 kg/h (53,6 %)
$CO_2$	734 kg/h (31,9 %)
$H_2O$	332 kg/h (14,5 %)

werden ebenso wie in Beispiel 1 behandelt. Nachstehend die Zusammensetzungen:

$m_o$ :	$NH_3$	2230 kg/h (48,3 %)
	$CO_2$	1465 kg/h (31,7 %)
	$H_2O$	925 kg/h (20 %)

$u_1$ :	Harnstoff	1000 kg/h (17,3 %)
	$NH_3$	2825 kg/h (48,8 %)
	$CO_2$	732 kg/h (12,8 %)
	$H_2O$	1223 kg/h (21,1 %)

$a_r$ :	$NH_3$	1160 kg/h
---------	--------	-----------

$a_a$ :	$NH_3$	665 kg/h
---------	--------	----------

$u_2$ :	Harnstoff	1000 kg/h (36,7 %)
	$NH_3$	448 kg/h (16,4 %)
	$CO_2$	348 kg/h (12,8 %)
	$H_2O$	932 kg/h (34,1 %)

$r_{mp}$ :	$NH_3$	553 kg/h (45 %)
	$CO_2$	383 kg/h (31,2 %)
	$H_2O$	292 kg/h (23,8 %)

$v_o$ :	$NH_3$	448 kg/h (40,8 %)
	$CO_2$	348 kg/h (31,8 %)
	$H_2O$	300 kg/h (27,4 %)

u<sub>4</sub>: Harnstoff 1000 kg/h (61,3 %)  
H<sub>2</sub>O 632 kg/h (38,7 %).

Es wird betont, dass die Zahlenangaben der Beispiele 1 und 2 keinesfalls einschränkend zu verstehen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniakdämpfen, welche Kohlendioxyd und gelegentlich Wasser enthalten, z.B. aus Dämpfen, die aus der Erzeugung von Melamin aus Harnstoff stammen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Ammoniakdämpfe in eine Mischabsorptionsapparatur eingeleitet werden, in der sie zusammen mit wasserhaltigen Ammoniakrestdämpfen, die vom Reaktor der Harnstoffsynthese kommen, absorbiert und mit bezüglich des  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Verhältnisses kontrollierter Fördermenge in den Kreislauf rückgeführt werden und die in diesem Mischabsorptionsapparat erhaltene Lösung in den genannten Reaktor gepumpt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenn von Dämpfen ausgegangen wird, welche in Bezug auf die für die Harnstoffsynthese benötigte stöchiometrische Menge einen Ammoniaküberschuss aufweisen, die den Reaktor verlassende Harnstofflösung auf den Druck expandiert wird, bei welchem der bezüglich der Carbamatzusammensetzung überschüssige Ammoniak sich abscheidet und als reines Gas wiedergewonnen wird; darauffolgendes Erhitzen der Harnstofflösung bei mittlerem Druck, vorzugsweise in einem ersten Dampferhitzer oder Austauscher, wobei ein berechneter Anteil des in dieser Lösung enthaltenen Carbamats zersetzt wird und die aus dieser Zersetzung stammenden Ammoniakdämpfe in den Mischabsorptionsapparat rückgeführt werden; und schliesslich Überleitung der so erhaltenen Harnstofflösung, welche noch einen Anteil an nicht reagiert habendem

Carbamat enthält, in einen zweiten Erhitzer, der nahe dem Atmosphärendruck arbeitet, zur vollständigen Zersetzung des Carbamats.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Carbamatzerersetzung im genannten zweiten Erhitzer stammenden Ammoniakdämpfe kondensiert und zusammen mit der aus dem genannten Mischabsorptionsapparat kommenden Lösung in den Reaktor rückgeführt werden, vorzugsweise indem sie dabei den besagten Mischabsorptionsapparat durchfliessen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn von Dämpfen ausgegangen wird, welche in Bezug auf die für die Harnstoffsynthese benötigte stöchiometrische Menge weniger Ammoniak enthalten, Ammoniak, entweder in den genannten Mischabsorptionsapparat oder direkt in den Reaktor zugegeben wird, bis wenigstens das für die harnstoffsynthese erforderliche stöchiometrische Verhältnis erreicht ist.

12 o 17-03 14 68 207 O.T.:29.11.1968

Fig.1

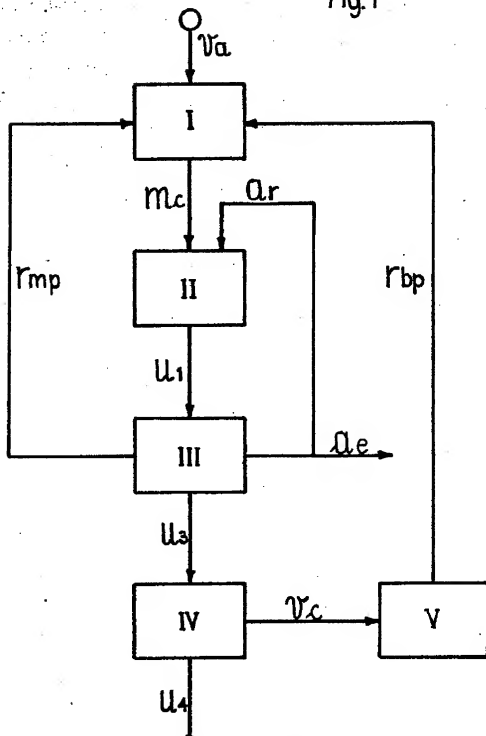


Fig. 2

